

51

Int. Cl.:

C 14 c, 3/18

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



52

Deutsche Kl.: 28 a, 6

10

11

21

22

43

# Offenlegungsschrift 2 215 948

Aktenzeichen: P 22 15 948.4-43

Anmeldetag: 1. April 1972

Offenlegungstag: 11. Oktober 1973

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: —

33

Land: —

31

Aktenzeichen: —

54

Bezeichnung: Gerbstoff-Formulierungen

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG, 6700 Ludwigshafen

Vertreter gem. § 16 PatG: —

72

Als Erfinder benannt: Erdmann, Hans, Dr., 6900 Heidelberg; Miller, Franz Friedrich, Dr., 6700 Ludwigshafen

Prüfungsantrag gemäß § 28 b PatG ist gestellt

DT 2215 948

Gerbstoff-Formulierungen

Die Erfindung betrifft neuartige Gerbstoff-Formulierungen, die auf Umsetzungsprodukten aus  $\omega, \omega'$ -Dialdehyden und Formaldehyd beruhen.

Die Erfindung bezieht sich weiterhin auf ein Verfahren zum Gerben und Nachgerben mit den neuen Gerbstoff-Formulierungen.

In der Gerberei sind bisher zahlreiche Gerbstoffe und Gerbverfahren vorgeschlagen worden.

Ein Gerbstoff, der schon lange Zeit Eingang in die Gerberei-industrie gefunden hat, ist Formaldehyd. Mit Formaldehyd gegerbte Leder sind rein weiß und haben bei einer Gerbung im pH-Bereich von 7 bis 8 eine Schrumpfungstemperatur von 90 bis 92°C. Nachteile bestehen aber darin, daß die Fülle, Weichheit, Flexibilität und Reißfestigkeit der so erhaltenen Leder noch nicht alle Wünsche befriedigen.

Die weitere Entwicklung der Aldehydgerberei führte schließlich zur Verwendung von  $\omega, \omega'$ -Dialdehyden, insbesondere von Glutardialdehyd. So ist es z.B. aus der U.S.-Patentschrift 2 941 859 bekannt, daß man mit dem letztgenannten Dialdehyd besonders günstig gerben kann. Die Literaturstelle nennt eine Fülle von Vorteilen bezüglich der erhaltenen Leder, die unter Verwendung dieser Verbindung gegerbt werden. Hervorgehoben werden insbesondere die sehr deutlich in Erscheinung tretende Weichheit und Flexibilität, die hohe Schrumpfungstemperatur (88°C) bei relativ niedrigen pH-Werten (4,0) und die sehr gute Reißfestigkeit. Diese spezifischen Eigenschaften haben den Dialdehyden gegenüber Formaldehyd einen gewissen Vorrang eingeräumt.

Des weiteren weist die Literaturstelle darauf hin, daß insbesondere bei einer Glutardialdehyd-Gerbung in Kombination mit

309841/0680

2215948

Mineralgerbstoffen, wie Chrom, Aluminium oder Zirkon oder mit einem vegetabilischen Gerbstoff, wie Quebracho, sulfitiertem Quebracho, Mimosa u.ä. hervorragende Ergebnisse erzielt werden.

Der Nachteil bei der Gerbung mit  $\omega, \omega'$ -Dialdehyden allein besteht aber darin, daß dabei häufig vergilbte Leder erhalten werden. Ein  $\omega, \omega'$ -Dialdehyd reagiert nämlich mit Aminen, Aminosäuren, Kollagen und Keratin teilweise unter Bildung intensiv gelbgefärbter Schiff'scher Basen. Möglicherweise treten dabei auch noch andere Nebenreaktionen auf, die im Ergebnis eine Gelbverfärbung des Leders zur Folge haben. Besonders starke Störungen treten bei Gerbungen mit  $\omega, \omega'$ -Dialdehyden im Falle der Anwendung auf Pelzwerk ein, da ein derartig gegerbter Pelz nicht nur auf der Fleisch- sondern auch auf der Haarseite stark vergilbt.

Demzufolge war bis jetzt eine Gerbung mit beispielsweise Glutar-dialdehyd allein hauptsächlich dann zweckmäßig, wenn dunkler gefärbte Leder gewünscht wurden, bzw. wenn gleichzeitig eine Chromgerbung durchgeführt wurde, bei der immer die Eigenfarbe des Chroms beim Leder auftritt und somit eine Vergilbung nicht störend in Erscheinung tritt.

Das Ziel der vorliegenden Erfindung bestand in Gerbstoff-Formulierungen auf Basis von  $\omega, \omega'$ -Dialdehyden, ohne daß die erwähnte Vergilbung auftritt. Außerdem sollten mit solchen zu suchenden Formulierungen die bisherigen mit Dialdehyden erzielten Ergebnisse hinsichtlich der Weichheit, Vollgriffigkeit, Reiß- und Schrumpffestigkeit in annähernd der gleichen optimalen Weise erreicht werden.

Schließlich war auch ein Ziel der Erfindung, daß eine derartige Formulierung auch in Kombination mit Mineral- oder vegetabilischen Gerbstoffen ein optimales Gerbverfahren ermöglicht.

Das Ziel der Erfindung wurde mit Gerbstoff-Formulierungen erreicht, die mindestens ein Umsetzungsprodukt enthalten, das durch Reaktion von

1 Molteil eines 2 bis 8 Kohlenstoffatomen aufweisenden  $\omega, \omega'$ -Dialdehyds und/oder der einem Molteil entsprechenden Menge eines Gemisches von  $\omega, \omega'$ -Dialdehyden mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und 4 bis 6 Molteilen Formaldehyd erhalten worden ist.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Formulierungen ist einfach und geschieht zweckmäßigerweise durch Zusammenbringen der handelsüblichen wäßrigen Lösungen der Dialdehyde, die üblicherweise 25 bis 50 Gew.-% Dialdehyd enthalten, mit üblicherweise 30 bis 40-gewichtsprozentigen Formaldehyd(-Formalin-)Lösungen und Erhitzen der vereinigten Lösungen auf 80 bis 95, vorzugsweise ca. 90°C innerhalb 30 bis 60 Minuten. Die Reaktion läuft am besten bei pH-Werten in der Nähe des Neutralpunktes ab, vorzugsweise zwischen pH 5 bis 7. Die Einstellung dieser pH-Werte erfolgt zweckmäßig mit wäßrigen alkalisch reagierenden Lösungen, wie Natronlauge, Kalilauge oder Sodalösung. Ein bevorzugtes Arbeiten gestattet einen pH-Wert von ca. 6,5.

Die Einhaltung der Temperaturen läßt sich in üblicher Weise durch Kühlung des Reaktionsansatzes bewerkstelligen. Die Einhaltung des geforderten Molverhältnisses von  $\omega, \omega'$ -Dialdehyd oder -Gemisch zu Formaldehyd wie 1 : 4 bis 6 ist zur Realisierung des Erfindungszieles von großer Bedeutung, da bei höheren Formaldehydgehalten die für Dialdehyde typischen gerberischen Eigenschaften zunehmend verschwinden, und bei niedrigeren Formaldehydgehalten die erwähnte Vergilbung nicht mehr ausgeschlossen werden kann.

Als  $\omega, \omega'$ -Dialdehyde im Sinne der Erfindung sind generell alle  $\omega, \omega'$ -Dialdehyde oder deren Gemische brauchbar, soweit die Dialdehyde 2 bis 8 Kohlenstoffatome und strukturell gesättigte aliphatische C-C-Verknüpfungen aufweisen. Als Einzelvertreter seien an dieser Stelle beispielsweise Glyoxal, Malondialdehyd, Succindialdehyd, Glutardialdehyd, Adipindialdehyd, Pimelindialdehyd sowie der von der Korksäure sich ableitende Dialdehyd zu nennen. Als technisch bevorzugte Vertreter sind Succindialdehyd, Glutardialdehyd, Adipindialdehyd und Glyoxal zu nennen, von denen wiederum Glutardialdehyd und Glyoxal die überragendste Rolle spielen.

Die erfindungsgemäßen Gerbstoff-Formulierungen sind für sich allein als hervorragende Gerbstoffe, Vor- und Nachgerbstoffe für Häute und Felle (im folgenden Blößen genannt) bzw. fertige Leder verwendbar.

Die Gerbung mit den neuen Formulierungen erfolgt beispielsweise in einfachster Weise dadurch, daß man z.B. das Blößenmaterial ca. 1 Stunde, bezogen auf das Gewicht des Blößenmaterials mit 0,6 % Ameisensäure, 5 % Kochsalz und 80 % Wasser schwach pickelt, anschließend bei pH-Werten zwischen 4 und 7 2 bis 20, vorzugsweise ca. 10 % der erfindungsgemäßen Formulierung zugibt, nach ca. 1 Stunde Laufzeit z.B. mit etwa 1,5 % Natriumbicarbonat auf einen pH-Wert von 6 bis 7 abstumpft und weitere 2 Stunden laufen läßt.

Bei Pelzfellen ist es u.U. zweckmäßig, bei einer Gesamtlaufzeit von 3 Stunden das gepickelte Pelzmaterial in der Flotte von vornherein auf pH 6 bis 7 einzustellen und dann erst das Umsetzungsprodukt der Dialdehyd mit Formaldehyd hinzuzufügen.

Bei der Vor- und Nachgerbung wendet man auf die Blößen bzw. die gegerbten Leder dieselben Mengen an erfindungsgemäßer Formulierung an.

Bei der mit den erfindungsgemäßen Formulierungen praktizierten Arbeitsweise entstehen Leder und Pelze von hervorragendem Weißgrad, die in den übrigen Eigenschaften, wie Weichheit des Griffes, Schrumpfungstemperatur und Reißfestigkeit den Eigenschaften eines allein mit Glutardialdehyd beispielsweise gegerbten Leder voll entsprechen. Dieser Befund ist insofern überraschend, als man annehmen mußte, daß Formaldehyd in diesen Produkten in relativ großem Überschuß vorliegt und es daher zu erwarten war, daß dessen gerberische Nachteile den Ausfall der Gerbung entscheidend bestimmen würden.

Als besonders vorteilhaft haben sich aber auch Kombinationen mit mineralischen und/oder vegetabilischen und/oder synthetischen Gerbstoffen erwiesen. So ist es z.B. möglich, die genannten Umsetzungsprodukte mit beispielsweise Chrom- und/oder Aluminium- und/oder Zirkongerbstofflösungen in jedem Verhältnis zu mischen. Zweckmäßigerweise geht man so vor, daß man Chrom-, Aluminium- oder Zirkongerbssalze in einer Menge zugibt, daß in der kombinierten Formulierung 2 Mol Metallionen pro Liter vorliegen. Die üblichen zu verwendenden Mineralgerbstoffe, synthetischen und/

oder pflanzlichen Gerbstoffe und ihre zweckmäßigsten Einstellungen gehören zum Stand der Technik und bedürfen daher an dieser Stelle keiner speziellen Erläuterung mehr. Bei der letztgenannten kombinierten Arbeitsweise mit mineralischen, vegetabilischen und synthetischen Gerbstoffen können die erfindungsgemäßen Formulierungen ebenfalls besonders günstig in der Vor-, vor allem in der Nachgerbung aber auch gleichzeitig mit den Gerbstoffen der Hauptgerbung eingesetzt werden, wobei in letzterem Falle die Arbeitsbedingungen auf die Anforderungen der Hauptkomponenten der Gerbung eingestellt werden. Bei der kombinierten Gerbung, Vor- und Nachgerbung wendet man - bezogen auf Blößen- bzw. Falzgewicht - zweckmäßigerweise dieselben Konzentrationen an erfindungsgemäßer Formulierung an.

Die Ergebnisse, die mit den neuen Formulierungen sowohl für sich allein als auch in Kombination mit den üblichen genannten Gerbstoffen erzielt werden, stellen insofern eine Überraschung dar, als man nicht erwarten konnte, daß die Umsetzung eines Dialdehyds mit Formaldehyd zu Gerbstoffen führt, die vollkommen vergilbungsfrei arbeiten. Es mußte vielmehr erwartet werden, daß eventuell nach dem Schema einer Aldolkondensation ein Hydroxyaldehyd entsteht, der unter den Reaktionsbedingungen unter Wasserabspaltung in einen ungesättigten Aldehyd übergeht, Verbindungen, die bekanntlich stark gefärbt sind. Welche Umsetzungen sich unter den definitionsgemäßen Bedingungen wirklich abspielen, konnte bis jetzt noch nicht geklärt werden. Ein starkes Indiz, das eine definierte Anzahl und definierte Arten von Reaktionen auftreten müssen, ist die Tatsache, daß die Molverhältnisse der beiden Reaktionspartner eingehalten werden müssen, da andernfalls die eingangs erwähnten Nachteile sowohl der Formaldehyd- als auch der Dialdehydgerbung wieder auftreten.

Die nun folgenden Beispiele erläutern die Erfindung ohne sie zu beschränken. In den Beispielen genannte Teile sind Gewichtsteile.

#### Beispiel 1

Man mischt 250 Teile 50 %igen Glutardialdehyd mit 750 Teilen 30 %igen Formaldehyd, stellt das Gemisch mit Sodalösung auf pH 6,5 und erwärmt unter Rückflußkühlung auf 90°C. Es setzt eine exotherme Reaktion ein. Durch Kühlung fängt man die entstehende Reaktionswärme ab, so daß die Lösung 90°C nicht überschreitet. Man hält die Temperatur 30 Minuten auf 90°C und kühlt die Lösung anschließend ab.

Diese Lösung wird wie folgt zum Färben von Pelzfellen verwendet: 100 Teile gebleichte und mit Ameisensäure gepickeltes Schaffell werden in 2000 Teilen Flotte behandelt und mit Soda auf einen konstanten pH Wert von 6,5 eingestellt. Dann werden 30 Teile des Produktes zugesetzt und 3 Stunden bewegt, wobei man in der letzten Stunde 20 Teile eines Pelzlickers zusetzt. Das Pelzwerk ist rein weiß, die Schrumpfungstemperatur beträgt 88°C. Danach werden die Pelzfelle fertig gestellt wie üblich.

#### Beispiel 2

Man mischt 400 Teile 25 %igen Glutardialdehyd mit 600 Teilen 30 %igen Formaldehyd stellt das Gemisch mit Sodalösung auf pH 6,5 ein, und läßt 24 Stunden stehen. Danach erhitzt man auf 90°C und sorgt gegebenenfalls durch Kühlung oder Erwärmen dafür, daß diese Temperatur 1 Stunde gehalten wird. Danach kühlt man die Lösung ab.

Die fertige Lösung wird wie folgt zum Gerben von Kalbsblöße verwendet: Man pickelt 100 Teile Kalbsblöße mit einer Lösung von 80 Teilen Wasser, 0,6 Teilen Ameisensäure und 5 Teilen Natriumchlorid. Nach 1 Stunde gibt man in die gleiche Lösung 15 Teile des Produktes, walkt 1 Stunde, stellt die Flotte unter Zusatz von 1,5 Teilen Natriumbicarbonat auf pH 6,5 bis 7,0 ein und läßt weitere 2 Stunden nachreagieren. Das Leder ist weiß, die Schrumpfungstemperatur beträgt 86°C. Dann wird das Leder gespült, gefettet und fertig gestellt wie üblich.

### Beispiel 3

Man mischt 145 Teile 40 %iges Glyoxal mit 400 Teilen 30 %igem Formaldehyd, stellt das Gemisch mit Sodalösung auf pH 6,5 ein und erwärmt am Rückfluß auf 90°C. Es setzt eine schwache exotherme Reaktion ein. Man hält das Gemisch 60 Minuten auf 90°C und kühlt anschließend ab.

Die fertige Lösung kann wie unter Beispiel 1 und 2 beschrieben zum Gerben verwendet werden.

### Beispiel 4

Man mischt die wie unter Beispiel 1 beschriebene Gerbstoff-Formulierung mit einer Lösung, die 600 Teile eines 33 % basischen Chrom (III)-sulfates (= 2 Mol Chrom) in 1 Liter enthält, im Volum-Verhältnis 1 : 1 und verwendet diese Lösung zum Gerben, wobei Pickel, Gerbung und Abstumpfen des Blössenmaterials wie bei einer sonst üblichen Chromgerbung gehandhabt werden.

### Beispiel 5

Man mischt die wie unter Beispiel 2 beschriebene Gerbstoff-Formulierung mit einer Lösung, die 452 Teile eines 66 % basischen Aluminiumchlorids (= 2 Mol Aluminium) in 1 Liter enthält im Volum-Verhältnis 2 : 1 und verwendet diese Lösung zum Gerben, wobei Pickel, Gerbung und Abstumpfen des Blössenmaterials wie bei einer sonst üblichen Aluminiumgerbung gehandhabt werden.

### Beispiel 6

Man mischt die wie unter Beispiel 1 beschriebene Gerbstoff-Formulierung mit einer Lösung, die 500 Teile eines 50 % basischen, formatmaskierten Chrom (III)-sulfats (= 2 Mol Chrom) in einem Liter enthält, und einer zweiten Lösung, die 452 Teile eines 66 % basischen Aluminiumchlorids (= 2 Mol Aluminium) in 1 Liter enthält, in den Volumverhältnissen 1 : 0,8 : 0,2 und verwendet diese Lösung zum Gerben, wobei Pickel und Gerbung des Blössenmaterials wie bei einer sonst üblichen selbstabstumpfenden Chromgerbung gehandhabt wird.



Patentansprüche

1. Gerbstoff-Formulierungen enthaltend mindestens ein Umsetzungsprodukt, das durch Reaktion von  
1 Molteil eines 2 bis 8 Kohlenstoffatomen aufweisenden  
 $\omega, \omega'$ -Dialdehyds und/oder der einem Molteil entsprechenden  
Menge eines Gemisches von  $\omega, \omega'$ -Dialdehyden mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und  
4 bis 6 Molteilen Formaldehyd erhalten worden ist.
2. Gerbstoff-Formulierungen gemäß Anspruch 1, bei denen das Umsetzungsprodukt aus einer 25- bis 50gewichtsprozentigen wäßrigen Lösung des Dialdehyds und/oder des Dialdehydgemisches und einer 30- bis 40gewichtsprozentigen Formaldehydlösung erhalten worden ist.
3. Gerbstoff-Formulierungen gemäß Ansprüchen 1 oder 2, bei denen das Umsetzungsprodukt bei pH-Werten zwischen 5 und 7 innerhalb 30 bis 60 Minuten bei 80 bis 95°C erhalten worden ist.
4. Gerbstoff-Formulierungen gemäß Ansprüchen 1 bis 3, bei denen Glutardialdehyd oder Glyoxal als  $\omega, \omega'$ -Dialdehyde zum Einsatz gelangen.
5. Gerbstoff-Formulierungen gemäß Ansprüchen 1 bis 4, enthaltend zusätzlich mineralische und/oder vegetabilische und/oder synthetische Gerbstoffe.
6. Verfahren zum Gerben, Vor- oder Nachgerben von Häuten und Fellen dadurch gekennzeichnet, daß man die Häute und Felle bzw. fertig gegerbte Leder mit Formulierungen gemäß Ansprüchen 1 bis 5 bei pH-Werten zwischen 4 und 7 behandelt.
7. Verfahren gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man - bezogen auf Blößen bzw. Falzgewicht - 2 bis 20 Gew.-% der Gerbstoff-Formulierungen auf die Häute und Felle einwirken läßt.

309841/0680

Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG

*Ze*